# DYE SYSTEM POLARIZING FILM

Reference 3

Publication number: JP11218611

Publication date: 1999-08-10
Inventor: ISHII KUMII

ISHII KUMIKO; OISO SHOJI; MATSUSHITA YOSHIAKI

Applicant: NIPPON KAYAKU KK

Classification:

- international: G02B5/30; C09B31/22; G02B5/30; C09B31/00; (IPC1-

7): G02B5/30; C09B31/22

- European:

Application number: JP19980032408 19980130 Priority number(s): JP19980032408 19980130

Report a data error here

#### Abstract of JP11218611

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polarizing film of a neutral color having characteristics of excellent polarization performance, excellent moisture resistance and heat resistance. SOLUTION: This dye system polarizing film contains at least one water-soluble dye expressed by formula (1) (where A denotes a benzene ring which may have a methyl group and R denotes an amino group, methyl amino group, ethyl amino group or phenyl amino group, respectively) or the copper complex salt dye thereof and at least one or above other org. dye having an absorption characteristic in a wavelength region different from the absorption wavelength region of the dye.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

括嵌配3

Reference 3

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平11-218611

(43)公開日 平成11年(1999)8月10日

(51) Int. Cl. 6

識別記号

FΙ

G02B 5/30 C09B 31/22 G02B 5/30

C09B 31/22

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全5頁)

(21)出願番号

特願平10-32408

(71)出願人 000004086

日本化薬株式会社

(22)出顧日

平成10年(1998) 1月30日

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者 石井 久美子

埼玉県川越市伊勢原町4-10-5

(72)発明者 大磯 昭二

埼玉県与野市上落合6-8-25-202

(72)発明者 松下 義昭

埼玉県浦和市大原1-6-6

#### (54) 【発明の名称】染料系偏光膜

# (57)【要約】

【課題】偏光性能に優れ、しかも耐湿性、耐熱性に優れた特徴を有する中性色の偏光膜の開発。

【解決手段】遊離酸の形で下記式(1)

【化1】

(式中、Aはメチル基をもつこともあるベンゼン環を、 Rはアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基または フェニルアミノ基をそれぞれ表す。)で表される水溶性 染料またはこの銅錯塩染料を少なくとも1種、及び該染 料の吸収波長領域と異なる波長領域に吸収特性を有する 他の有機染料を少なくとも1種以上有することを特徴と する染料系偏光膜。 【特許請求の範囲】

【請求項1】遊離酸の形で下記式(1)

【化1】

$$(HO_3S) = A - N=N + N=$$

20

30

(式中、Aはメチル基をもつこともあるペンゼン環を、 Rはアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基または フェニルアミノ基をそれぞれ表す。) で表される水溶性 染料またはこの銅錯塩染料を少なくとも1種、及び該染 10 料の吸収波長領域と異なる波長領域に吸収特性を有する 他の有機染料を少なくとも1種以上有することを特徴と する染料系偏光膜。

1

【請求項2】偏光膜が、ポリビニルアルコールまたはそ の誘導体からなるフィルムである請求項1に記載の偏光 膜。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、染料系偏光膜に関 するものである。

[0002]

【従来の技術】光の透過・遮へい機能を有する偏光板 は、光のスイッチング機能を有する液晶とともに液晶デ ィスプレイ(LCD)の基本的な構成要素である。この LCDの適用分野も初期の頃の電卓および時計等の小型 機器から、ノートパソコン、ワープロ、液晶プロジェク タ、液晶テレビ、カーナビゲーションおよび屋内外の計 測機器等の広範囲に広がり、使用条件も低温~高温、低 湿度~高湿度の幅広い条件で使用されることから、偏光 性能が高くかつ耐久性に優れた偏光板が求められてい る.

【0003】現在、偏光膜は延伸配向したポリビニルア ルコール又はその誘導体のフィルムあるいは、ポリ塩化 ピニルフィルムの脱塩酸又はポリピニルアルコール系フ ィルムの脱水によりポリエンを生成して配向せしめたポ リエン系のフィルムなどの偏光基材に、偏光素子として ヨウ素や二色性染料を含有せしめて製造される。これら のうち、偏光素子としてヨウ素を用いたヨウ素系偏光膜 は、初期偏光性能には優れるものの、水および熱に対し て弱く、高温、高湿の状態で長時間使用する場合にはそ 40 の耐久性に問題がある。耐久性を向上させるためにホル マリンあるいはほう酸を含む水溶液で処理したり、また

透温度の低い高分子フィルムを保護膜として用いる方法 などが考えられているが十分とはいえない。一方、偏光 素子として二色性染料を用いた染料系偏光膜はヨウ素系 偏光膜に比べ、耐湿性および耐熱性は優れるものの、一 般に初期偏光性能が十分ではない。

【0004】また、高分子フィルムに数種の二色性染料 を吸着・配向させてなる中性色の偏光膜において、2枚 の偏光膜をその配向方向が直交するように重ね合わせた 状態(直交位)で、可視光領域、特に400~700n mの波長領域における特定波長の光漏れ(色漏れ)があ ると、偏光膜を液晶パネルに装着したとき、暗状態にお いて液晶表示の色相が変わってしまうことがある。そこ で、偏光膜を液晶表示装置に装着したとき、暗状態にお いて特定波長の色漏れによる液晶表示の変色を防止する ためには、高分子フィルムに数種の二色性染料を吸着・ 配向させてなる中性色の偏光膜において、可視光領域、 特に400~700nmの波長領域における直交位の透 過率(直交透過率)を一様に低くしなければならない。 [0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れ た偏光性能および耐湿性・耐熱性を有する中性色(グレ 一) の高性能な偏光膜を提供することにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる目 的を達成すべく鋭意研究を進めた結果、特定の染料を有 する偏光膜が、優れた偏光性能及び耐湿性、耐熱性を有 することを見いだし、さらにはかかる特定の染料ととも に、中性色を有する偏光膜とするための特定の選択され た染料を有させることにより、偏光性能及び耐久性に優 れるとともに、可視光領域における色もれも少なくなる ことを見いだし、本発明を完成した。

【0007】すなわち本発明は、(1)遊離酸の形で下 記式(1)

[0008]

【化2】

$$(HO_3S) = A - N = N - OCH_3 OCH_3 OH OCH_3 OH$$

【0009】(式中、Aはメチル基をもつこともあるべ ンゼン環を、Rはアミノ基、メチルアミノ基、エチルア ミノ基またはフェニルアミノ基をそれぞれ表す。)で表

種、及び該染料の吸収波長領域と異なる波長領域に吸収 特性を有する他の有機染料を少なくとも1種以上有する ことを特徴とする染料系偏光膜、(2) 偏光膜が、ポリ される水溶性染料またはこの銅錯塩染料を少なくとも1 50 ビニルアルコールまたはその誘導体からなるフィルムで

ある(1)に記載の偏光膜、に関する。

【0010】上記式(1)で表される水溶性染料または その銅錯塩染料を1種以上有してなる偏光膜は、偏光性 能に優れ、しかも耐湿性、耐熱性に優れる特徴を有す る。さらに上記式(1)で表される水溶性染料またはそ の銅錯塩染料を有した偏光膜は別の有機染料を含有する ことにより、偏光性能に優れ、しかも耐湿性、耐熱性に 優れた特徴を有する中性色の偏光膜を提供するものであ る。

[0011]

【発明の実施の形態】式(1)で表される水溶性染料 は、特開平3-12606号公報に記載されているよう に、通常のアゾ染料の製法に従い公知のジアゾ化、カッ プリング法で容易に製造できる。式(1)の染料におい て下記式(2)で表せる染料が特に好ましい例として挙 げられる。

[0012]

【化3】

【0013】式(1)で表される水溶性染料またはこの 銅錯塩染料の少なくとも1種と併用させる他の有機染料 は、式(1)の染料またはこの銅錯塩染料が有する吸収 波長領域と異なる波長領域に吸収特性を持ち、二色性の 高いものであれば、いかなるものでもよい。具体的に は、例えばシー. アイ. ダイレクト. イエロー12、シ 20 らなるフィルムが、染料の吸着性および配向性の点か ー. アイ. ダイレクト. イエロー28、シー. アイ. ダ イレクト. イエロー44、シー. アイ. ダイレクト. イ エロー142、シー、アイ、ダイレクト、オレンジ6、 シー. アイ. ダイレクト. オレンジ26、シー. アイ. ダイレクト. オレンジ39、シー. アイ. ダイレクト. オレンジ107、シー、アイ、ダイレクト、レッド2、 シー、アイ、ダイレクト、レッド31、シー、アイ、ダ イレクト. レッド79、シー. アイ. ダイレクト. レッ ド81、シー、アイ、ダイレクト、レッド247、シ イレクト. グリーン85、特開昭59-145255号 公報に記載された染料、および特開昭60-15675 9号公報に記載された染料等挙げられ、これらの色素は 遊離酸、あるいはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、ア ミン類の塩として用いられる。

【0014】さらに好ましい配合系として、前記式

(1) で表される染料を少なくとも1種含有し、さらに オレンジ、レッドおよびグリーンの有機染料を少なくと も1種ずつ含有する染料系偏光膜が挙げられる。それぞ れの配合割合は特に限定されるものではないが、一般的 40 には、式(1)で表される染料の重量を基準として、前 記の有機染料の少なくとも一種以上の合計で0.1~1 0 重量部の範囲で用いるのが好ましい。このように構成 した偏光膜は中性色を有し、可視光領域、特に400~ 700nmの波長領域において直交位の色漏れがなく、 偏光性能に優れ、また髙温、髙湿状態においても変色や 偏光性能の低下を起こさないという特徴を有する。

【0015】高分子フィルムとしては、たとえばポリビ ニアルコールまたはその誘導体、これらのいずれかをエ チレン、プロピレンのようなオレフィンや、クロトン 酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸のような不 飽和カルポン酸などで変性したもの、EVA(エチレン /ビニルアセテート) 樹脂、ケン化EVA樹脂、ナイロ ン樹脂、ポリエステル樹脂などからなるものが利用され る。なかでも、ポリビニアルコールまたはその誘導体か ら、好適に用いられる。

【0016】このような高分子フィルムに二色性染料を 含有せしめるにあたっては、通常、高分子フィルムを染 色する方法が採用される。染色は、たとえば次のように 行うことができる。まず、二色性染料を水に溶解して染 浴を調整する。染浴中の染料濃度は特に制限されない が、通常は0.001~10重量%程度の範囲から選択 される。また、必要により染色助剤を用いてもよく、例 えば、芒硝を1~10重量%程度の濃度で用いるのが好 一. アイ. ダイレクト. グリーン59、シー. アイ. ダ 30 適である。このようにして調整した染浴に高分子フィル ムを浸漬し、染色を行う。染色温度は、好ましくは40 ~80℃程度である。

> 【0017】二色性染料の配向は、高分子フィルムを延 伸することによって行われる。延伸する方法としては、 例えば湿式法、乾式法など、公知のいずれの方法を用い てもよい。高分子フィルムの延伸は、染色の前に行って もよい。二色性染料を含有・配向せしめた高分子フィル ムは、必要に応じて公知の方法によりホウ酸処理などの 後処理が施される。このような後処理は、偏光膜の光線 透過率および偏光度を向上させる目的で行われる。ホウ 酸処理の条件は、用いる高分子フィルムの種類や用いる 染料の種類によって異なるが、一般的にはホウ酸水溶液 のホウ酸濃度を1~15重量%、好ましくは3~10重 量%の範囲とし、処理は30~80℃、好ましくは40 ~ 7 5℃の温度範囲で行われる。

【0018】 更に必要に応じて、カチオン系高分子化合 物を含む水溶液で、フィックス処理を併せて行ってもよ い。このようにして得られた染料系偏光膜は、その片面 または両面に、光学的透明性および機械的強度に優れる 50 保護膜を貼合して、偏光板とすることができる。保護膜

を形成する材料は、従来から使用されているものでよ く、例えば、セルロースアセテート系フィルムやアクリ ル系フィルムのほか、四フッ化エチレン/六フッ化プロ ピレン系共重合体のようなフッ素系フィルム、ポリエス テル樹脂、ポリオレフィン樹脂またはポリアミド系樹脂 からなるフィルムが用いられる。

【0019】このようにして、式(1)で表される染料 と前記した他の有機染料を併用することによって、耐湿 性、耐熱性に優れ、可視光領域における直交位での光も れの少ない中性色の偏光膜を得ることができる。

## [0020]

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説 明するが、これらは例示的なものであって、本発明をな んら限定するものではない。例中にある%および部は、 特にことわらないかぎり重量基準である。

#### 【0021】実施例1

上記式(2)で表される染料のナトリウム塩を0.06 %、シー、アイ、ダイレクト、オレンジ39を0.04 %、シー. アイ. ダイレクト. レッド81を0.02 %、特開昭60-156759号公報、実施例38にお いて公開されている下記式(3)で表される染料のナト リウム塩を0.04%および芒硝を0.3%の濃度とし た45℃の水溶液に、厚さ75µmのポリピニルアルコ ールを4分間浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶 液中で50℃で5倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水 10 洗、乾燥して中性色の偏光膜を得た。得られた偏光膜 は、単板透過率40%における偏光率が99. 9%であ り、高温・高湿の状態でも長時間にわたって変色を示さ なかった。

[0022] 【化4】

NH2 
$$\longrightarrow$$
 HC:CH  $\longrightarrow$  N=N  $\longrightarrow$  N=N  $\longrightarrow$  NH- $\bigcirc$  NH- $\bigcirc$  (3)

# 【0023】実施例2

上記式(2)で表される染料のナトリウム塩を0.04 %、シー、アイ、ダイレクト、オレンジ39を0.04 %、シー、アイ、ダイレクト、レッド81を0、04 %、特開昭60-156759号公報、実施例23にお いて公開されている下記式(4)で表される染料のナト リウム塩を0.03%および芒硝を0.3%の濃度とし た45℃の水溶液に、厚さ75µmのポリビニルアルコ

ールを4分間浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶 液中で50℃で5倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水 洗、乾燥して中性色の偏光膜を得た。得られた偏光膜 は、単板透過率40%における偏光率が99.9%であ り、高温・高湿の状態でも長時間にわたって変色を示さ なかった。

[0024]

【化5】

# 【0025】実施例3

式(2)で表される染料のナトリウム塩を0.04%、 シー、アイ、ダイレクト、オレンジ39を0.04%、 シー. アイ. ダイレクト. レッド81を0.04%、特 開平3-12606号公報、実施例5において公開され ている、下記式(5)で表される染料のナトリウム塩を 40 0.04%および芒硝を0.3%の濃度とした45℃の 水溶液に、厚さ75μmのポリビニルアルコールを4分

間浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶液中で50 ℃で5倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥し て中性色の偏光膜を得た。得られた偏光膜は、単板透過 率40%における偏光率が99.5%であり、高温・高 湿の状態でも長時間にわたって変色を示さなかった。

[0026]

[化6]

#### 【0027】実施例4

特開平3-12606号公報、実施例2において公開さ れている、下記式(6)で表される染料のナトリウム塩 を 0. 04%、シー.アイ.ダイレクト.オレンジ39 50 染料のナトリウム塩を 0.04% および芒硝を 0.3%

を0.04%、シー.アイ、ダイレクト、レッド81を 0.03%、特開昭60-156759号公報、実施例 23において公開されている、前記式(4)で表される レした 15℃の水を

の濃度とした45での水溶液に、厚さ $75\mu$ mのポリビニルアルコールを4分間浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶液中で50で5倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して中性色の偏光膜を得た。得られた偏光膜は、単板透過率40%における偏光率が99.

7

3%であり、高温・高湿の状態でも長時間にわたって変 色を示さなかった。

8

[0028] [化7]

#### 【0029】比較例1

実施例1において使用した式(2)で表される染料の代わりに、特開平5-295281号公報、実施例1において公開されている下記式(7)で表されるトリスアゾ染料を使用する以外は実施例1と同様にして中性色の偏

10 光膜を得た。得られた偏光膜は、単板透過率40%における偏光率が98.7%であり、本発明の中性色の偏光膜より劣っていた。

[0030]

【化8】

# [0031]

【発明の効果】本発明の染料系偏光膜は、特定の染料とともに、中性色を有する偏光膜とするための特定の選択された染料を含有させることにより、ヨウ素を用いた偏光膜に匹敵する高い偏光性能と、優れた耐久性を有する。さらに可視光領域における色もれも少なくすることができる。即ち、この偏光膜は、高分子フィルムに二種

20 類以上の二色性染料を吸着・配向せしめてなる中性色の 偏光膜であって、可視光領域、特に400~700nm の波長領域における直交位の色もれがなく、優れた偏光 性能及び耐湿性、耐熱性を有する高性能な偏光膜であ る。このため、各種液晶表示体、なかでも高い偏光性能 と耐久性を必要とする車載用途、各種環境で用いられる 工業計器類の表示用途などに好適である。